

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158415

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C09D 5/03

C09D 5/08

C09D163/00

(21)Application number : 09-330035

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1997

(72)Inventor : IKEDA TOSHIKAZU
YOKOCHI CHIYUUGO
NAKAI SUSUMU
MASUDA SHO

(54) POWDER COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a powder coating composition which can exhibit excellent primary rust-preventive effect without detriment to the workability of the composition by mixing an epoxy resin with a curing agent and a zinc powder in a specified ratio.

SOLUTION: 100 pts.wt., in total, epoxy resin and curing agent is mixed with 100-900 pts.wt. zinc powder. The epoxy resin used is not particularly limited so far as it is one that can be used in a powder coating composition and may be selected among various epoxy resins. Especially, a bisphenol-F-based one is desirable in respect that it has low internal stress during curing and a low melt viscosity. The curing agent used is not particularly limited so far as it can be used in an epoxy resin containing a powder coating composition. It is desirable that the zinc powder has a mean particle diameter of primary particles of 0.7-20 μm . It is not particularly limited in shape and may be spherical or flaky, but it is particularly desirably flaky.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158415

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 5/03

C 0 9 D 5/03

5/08

5/08

163/00

163/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-330035

(22) 出願日 平成9年(1997)12月1日

(71) 出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72) 発明者 池田 俊和

岐阜県可児市愛岐ヶ丘5-45

(72) 発明者 横地 忠五

大阪府枚方市星丘4丁目17-8

(72) 発明者 中井 進

大阪府貝塚市半田309-7

(72) 発明者 増田 祥

愛知県岩倉市本町畑中58-102

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 粉体塗装の作業性を維持しながら、優れた1次防錆効果を有するエポキシ樹脂粉体塗料組成物を提供する

【解決手段】 成分として、エポキシ樹脂及び硬化剤を含有する。また、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量100重量部に対し、亜鉛末を100～900重量部含有する

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂粉体塗料組成物において、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量 100 重量部に対し、亜鉛末を 100～900 重量部配合したことを特徴とする粉体塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粉体塗装の作業性を維持しながら、優れた耐食性を提供する粉体塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 粉体塗料はその塗装作業性の良さ、最終利用効率が非常に高いことによる廃棄物の低減化から年々利用割合が増加してきている。特に近年、船舶塗装の合理化がクローズアップされ、塗料のハイソリッド化、速硬化、インライン化による省力化が検討されている。その一貫として塗膜性能に優れ、無溶剤の粉体塗料による造船用部材への粉体塗装が有望と考えられる。造船用鋼材は、船の建造期間中の 1 次防錆のためショッププライマーが塗装されるが、従来からこのショッププライマーとして、亜鉛末とアルキルシリケートとからなる無機ジンクプライマー（以下、「I Z P」という）が広く用いられている。ところが、I Z P 上に粉体塗料を上塗りすると、粉体塗料の焼付硬化時に発泡を生じるため、粉体塗料の性能が十分に発揮できない問題があった。また、I Z P 塗膜を屋外に長時間暴露すると発泡が減少する傾向が見られるが、生産性を上げるためには I Z P の塗装と粉体塗装とがライン塗装で連続的に行われることが望ましく、このためには I Z P 塗膜が短時間で粉体塗料の上塗りに適した状態に調整されることが必要である。

【0003】 この問題を解決する手段として特開平 6 - 1 9 8 2 4 8 号公報には、気相促進硬化方法が検討されている。しかしながら、根本的問題は、I Z P 上の粉体塗装塗膜の付着力が直接鋼板上に塗装された場合と比較して最大で 8 0 % 程度しか生じない事である。これは I Z P がアルキルシリケートを主成分とするバインダーで構成されていることと、添加されている亜鉛末が層状にかつ基材に集中して配向することにより基材／I Z P 間の付着力が低下し、そこに粉体塗料塗膜が形成され、その内部応力により基材／I Z P 間で部分的に凝集破壊が発生するためであることと、I Z P は基本的に犠牲防食で基材を保護するため亜鉛の酸化が発生し、粉末状の酸化亜鉛が付着力を低下させているためと考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、粉体塗料の作業性を維持しながら、優れた 1 次防錆効果を提供する粉体塗料組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的

を達成するために鋭意研究を行った結果、I Z P を粉体塗料のジンクリッチ塗料に置き換えることで、これらの問題を解決することを見だし、発明に至ったものである。即ち、本発明は、エポキシ樹脂及び硬化剤及び亜鉛末を含有するエポキシ樹脂粉体塗料組成物において、エポキシ樹脂及び硬化剤の全体量 1 0 0 重量部に対し、亜鉛末を 1 0 0 ～ 9 0 0 重量部配合したことを特徴とする粉体塗料組成物に関するものである。

【0006】

10 【発明の実施の形態】 以下に、本発明の粉体塗料組成物について詳細に説明する。本発明で用いるエポキシ樹脂としては、従来より、粉体塗料組成物に使用されているものであれば、特に制限なく、各種のエポキシ樹脂を使用することができる。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A や、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ノボラック系のグリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジリアルミン型、ジシクロペンタジエン骨格型、ビフェノール型等が挙げられる。コスト面と性能のバランスからビスフェノール A や、フェノール F、ノボラック系が好適である。特に硬化時の内部応力の小ささと溶融粘度の低さからビスフェノール F を主体とする物が好適である。

【0007】 エポキシ樹脂の合成方法は当業者にとって公知である。但し、エポキシ樹脂の軟化点は、好ましくは、3 0 ℃～1 1 0 ℃、特に好ましくは 4 0 ℃～1 0 0 ℃、更に好ましくは 4 5 ℃～9 5 ℃であることが好適である。軟化点が 3 0 ℃未満であると、エポキシ樹脂が常温で個体を維持することが難しく、粉体塗料用途としては好ましくない。一方、軟化点が 1 1 0 ℃を越えると、軟化点付近で溶融混練を行う際、樹脂粘度が添加する亜鉛末を十分包括できる程度に低下せず、また、混練温度を上げると混練機中で反応温度以上となり塗膜性能に深刻な影響を及ぼすので好ましくない。相転移温度は、好ましくは、1 0 ℃以上、特に好ましくは 2 0 ℃以上、更に好ましくは 3 0 ℃以上であることが適当である。相転移温度が 1 0 ℃未満であると、粉体塗料組成物を常温で保管する際、ブロッキング等の粉体性状の悪化があるため好ましくない。

【0008】 なお、本発明で使用するエポキシ樹脂の当量は、通常、6 0 0 ～ 2 0 0 0 g / 当量、好ましくは、6 0 0 ～ 1 5 0 0 g / 当量であることが適当である。硬化剤としては、従来より、エポキシ樹脂含有粉体塗料組成物における硬化剤として使用されているものであれば、特に制限されることなく、各種の硬化剤を使用することができる。このような硬化剤としては、例えば、D D M（ジアミノジフェニルメタン）のような芳香族ジアミンや、脂肪族アミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合物、ポリアミドアミン、ジシアングジアミド、イミダゾール等のアミン系硬化剤、無水テトラヒドロフタル酸、無水ペンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、

無水ピロメリット酸、トリメリット酸エチレングリコールの縮合物の様な酸無水物類、デカンジカルボン酸、イソフタル酸、酸末端ポリエステル樹脂の様な酸系硬化剤、三氟化硼素金属錯体等のルイス酸金属錯体類、平均で1分子当たりフェノール性水酸基を1.5個以上有するフェノール系化合物等が挙げられる

【0009】硬化剤は、エポキシ樹脂に対して、通常、当量比で、0.2以上となるように使用することが適当である。本発明で使用する亜鉛末は、1次粒子の平均粒径が、0.7～20 μm であれば好ましい。特に好ましくは、1～12 μm である。平均粒径が0.7 μm 未満であると、表面積が増大し、亜鉛末が樹脂に完全に包括されず、成膜性を失うので好ましくない。逆に亜鉛末の平均粒径が、20 μm を越えると、エポキシ樹脂包括が過剰になり亜鉛の犠牲防食効果が損なわれるので好ましくない。亜鉛末の形状は、特に限定されるものではなく、球形でも鱗片状でも構わない。球形の場合、亜鉛末の重なり合いが少なくなり、鱗片状のものと比較して添加量が増えるため、好ましくは鱗片状がよい。特に、混練、粉碎時に亜鉛形状が破壊され、実質的に、樹脂/顔料の体積比が顔料方向にシフトすることも利用するため、特に好ましくは鱗片状である。

【0010】亜鉛末は、エポキシ樹脂及び硬化剤の重量100部に対して、100～900重量部、好ましくは、300～900重量部で配合することが適当である。本発明の粉体塗料組成物には、従来より使用されている顔料を適宜配合することができる。このような顔料としては、例えば、着色顔料や、体質顔料等を挙げることができる。着色顔料としては、例えば、酸化チタンや、ベンガラ、酸化鉄、キナクリドン、カーボンブラック、アゾ化合物、ジオキサン、スレン、フタロシアニンの金属錯体、その他金属塩を主とする物が挙げできる。体質顔料としては、例えば、硫酸バリウムや、二酸化珪素、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、ウォラストナイト、酸化アルミニウム、アスベスト、セラミックパウダー等が挙げできる。また、ストロンチウムクロメート等の防錆顔料も使用可能である。

【0011】その他の添加剤も配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、レベリング剤や、顔料分散剤などが使用できる。以上の各原料を、エポキシ樹脂及び硬化剤の混合物100重量部に対し、亜鉛末を100～900重量部、好ましくは、300～900重量部、特に好ましくは、350～850重量部混合した後、1軸や、2軸押し出し機等の粉体塗料製造に常用される混練機を用い、混練する。混練して形成されたペレットをピンミル等の粉碎機を用いて粉碎を行い、篩い等を用いて任意の粒度分布に調整する。平均粒径は、好ましくは、10～150 μm 、より好ましくは、20～130 μm であることが適当である。

【0012】

【実施例】発明について、実施例及び比較例により更に詳細に説明する。なお、実施例及び比較例中の「部」及び「%」は、それぞれ重量基準で示した値である。

<塗料1の調製>エポキシ当量 930g/当量のビスフェノールF型エポキシ樹脂（東都化成製：エポトート YDF-2004）10部に硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド 0.5部（エポキシ樹脂に対する当量比（理論当量比）は1.6）、触媒として2-フェニルイミダゾール 0.05部、表面調整剤としてアクリル酸共重合体（モンサント社製：モダフローパウダー 2000）を1部、平均粒径4.5 μm の亜鉛末（本荘ケミカル社製：F-1500T）を90部を混合しエクストルーダーで混練、粉碎分級を行い平均粒径40 μm の本発明の粉体塗料Aを調製した。

【0013】<塗料2の調製>エポキシ当量 930g/当量のビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成製：エポトート YD 904）60部に硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド 3.5部（エポキシ樹脂に対する当量比（理論当量比）は1.8）、触媒として2-フェニルイミダゾール 0.2部、表面調整剤としてアクリル酸共重合体（モンサント社製：モダフローパウダー2000）を1部、硫酸バリウムを20部、酸化チタン10部、カーボンブラック 0.1部を混合しエクストルーダーで混練、粉碎分級を行い平均粒径40 μm の粉体塗料Bを調製した。

【0014】<塗料3の調製>エチルシリケート（日本コロコート社製：エチルシリケート40）25部、イソプロピルアルコール20部、35%工業用塩酸0.02部、水0.5部を混合し、55℃で3時間放置した後、イソプロピルアルコール49.5部を加えて、主剤Cを調製した。別に、シリカ10部、ルチル型酸化チタン20部、カーボンブラック0.2部、有機ベントナイト1部、酸化ポリエチレン20%ペースト1部、キシロール10部、イソプロピルアルコール6部、イソブチルアルコール7部を混合ベイントシェーカーで攪拌した後、亜鉛末45部を加え、攪拌して、ペーストDを調製した。得られた主剤Cと、ペーストDとを、40：60の重量比で混合し、更に、イソプロピルアルコール1部を添加して、無機ジンクリッチプライマーEを調製した。

【0015】実施例1

厚さ30mmの熱間圧延鋼板（S S-400材）に粉体塗料Aを厚さ30 μm になるように粉体塗料静電塗装機（松尾産業社製：PG-1）で塗装を行い、その上に粉体塗料Bを100 μm の厚さに塗装を行い、200℃の雰囲気温度に調整した高温機中で20分間焼き付けを行い、合計130 μm の塗膜を鋼板上に形成した。

比較例1

厚さ30 μm の熱間圧延鋼板（S S-400材）に無機ジンクリッチプライマーEを気温35℃、絶対湿度0.030～0.033 kg/kgに保たれた高温高湿室内で、10 μm の厚さになるようにエアースプレーを用いて塗装を行い、同様の

雰囲気内で養生し、硬化を完了させた。その上に粉体塗料Bを100 μm になるよう粉体塗料静電塗装機（松尾産業社製：PG-1）で塗装を行い、200 $^{\circ}\text{C}$ の雰囲気にて調整した高温機中で20分間焼き付けを行い、110 μm の塗膜を得た。なお、無機ジंकリッチプライマー層の厚みは、10 μm と実施例1のプライマー層よりも薄い、無機ジंकリッチプライマー層の厚みをこれ以上増大しても、防食性には殆ど影響を与えない。

【0016】以上のテストピースに対し以下の評価を行った。

1. 塩水噴霧性

JIS-K5400-1990.9 準拠

720 時間後のカット部からの塗膜の剥離幅（mm）と赤錆の発生状況を目視で観察。評価基準：

* ：異常なし

×：赤錆発生

【0017】2. 付着力測定

塗膜をサンドペーパーで目荒らしたテストピース上に直径11.3mm（断面積約1 cm^2 ）高さ25mmの円柱状のジグをエポキシ系接着剤（チバ社製：ARALDITE Standard）で接着し、50 $^{\circ}\text{C}$ の雰囲気中で48時間養生を行い、ジグを固定した。しかる後、引っ張り試験器（島津社製：オートグラフ）を用い、毎分5mmの引っ張り速度で引っ張り、ジグが破断したときの強度を測定した。又、破断面の状態を目視で観察した。結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

	表1	
	実施例1	比較例1
プライマー塗料	A	E
上塗塗料	B	B
<u>塩水噴霧性</u>		
赤錆の発生	無し	無し
剥離幅(mm)	0.5	4
<u>破断強度 (kg/cm²)</u>		
n = 1	153	102
n = 2	148	115
n = 3	156	108
<u>破断面の状態</u>	全て粉体塗膜の凝集破壊	全て基材とプライマー層

【0019】本発明の粉体塗料組成物をプライマー塗料として使用する実施例1では、塩水噴霧性及び付着力の両方において良好であった。プライマー塗料が、無機ジंकリッチ塗料である比較例1では、塩水噴霧性において剥離幅が、実施例1の場合に比べて大きく、破断強度が低く、しかも、破断面は、基材とプライマー層との間であり、不良であった。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、粉体塗料の作業性を維

持しながら、優れた1次防錆効果を有するエポキシ樹脂粉体塗料組成物が得られる。従って、下塗塗料又はプライマー塗料として本発明のエポキシ樹脂粉体塗料を使用すると、その上に塗装される上塗粉体塗料との接着性が従来の無機ジंकリッチ塗料をプライマー塗料として使用する場合に比べて非常に優れている。また、本発明の粉体塗料を、例えば、船舶等の塗装の合理化においてインライン化に使用する場合には、1次防錆塗膜、2次塗膜の連続ラインの構築が溶剤型と比較して容易である。